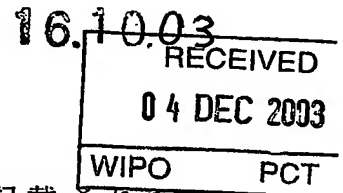


Rec'd PCT/PTO 20 APR 2005

PCT/JP03/13233

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-308089  
[ST. 10/C]: [JP2002-308089]

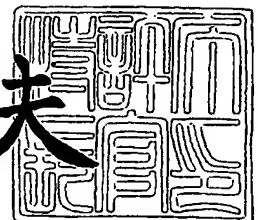
出 願 人  
Applicant(s): クラリアント ジャパン 株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3005002

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02052

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ  
パン 株式会社内

【氏名】 西脇 良典

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ  
パン 株式会社内

【氏名】 牧井 利道

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】 超厚膜対応化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物

## 【特許請求の範囲】

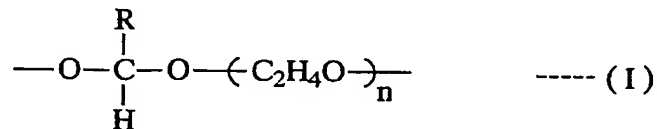
【請求項 1】 (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) アルカリ可溶性アクリル系樹脂、(C) アセタール化合物および (D) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記アクリル系樹脂が(メタ)アクリル酸由来の構成単位とアルキルメタクリレート由来の構成単位と必要に応じスチレン由来の構成単位とを含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記アクリル系樹脂がヒドロキシメタクリレート由来の構成単位とアルキルメタクリレート由来の構成単位と必要に応じスチレン由来の構成単位とを含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 アセタール化合物が、一般式 (I) で表される構成単位を有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 1】



(式中、R は炭素数 1～20 の飽和アルキル基を表し、n は 1～10 の整数を表す。)

【請求項 5】 前記成分 (A) : (B) : (C) : (D) が、重量比で 100 : 2～200 : 5～50 : 0.05～1.0 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 膜厚を 20 μm 以上で使用することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）、回路基板、磁気ヘッド等の製造、特に磁気ヘッドの磁極の形成や大規模集積回路（LSI）の接続用端子として用いられるバンプと呼ばれる突起電極形成の際などにおいて好適に用いられる超厚膜対応化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィ技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、多くの文献（例えば、特許文献1～4参照）に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。

## 【0003】

## 【特許文献1】

特公昭54-23570号公報（1頁）

## 【特許文献2】

特公昭56-30850号公報（1頁）

## 【特許文献3】

特開昭55-73045号公報（1～4頁）

## 【特許文献4】

特開昭61-205933号公報（1頁、3～5頁）

## 【0004】

しかしながら、磁気ヘッドやバンプなどの厚膜プロセスを必要とする分野では、高アスペクト比のレジストパターンを壁面垂直性よく形成することが必要とされているが、上記従来のフォトレジストでは膜厚が厚くなることによる膜の光透過性の問題等から解像性や感度が十分に保てなかったり、所望のレジストパターンが得られないなどの問題があり改善が求められている。

## 【0005】

これまで厚膜のレジストパターンを形成することができるドライフィルムシステムの感光性樹脂組成物として、ノボラック樹脂、主鎖中に繰り返しアセタール部分を有し、該アセタール部分のアルコール成分の各 $\alpha$ -炭素原子が脂肪族であるアセタール化合物、酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献5参照）、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂、アセタール化合物、酸発生剤および更にアルキルアクリレートなど特定の添加成分を加えたもの（特許文献6参照）、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂、アセタール化合物、酸発生剤からなる感光性樹脂組成物（特許文献7参照）が知られている。また、アセタール化合物と酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物として、3種の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂、アセタール化合物、酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献8参照）、アセタール結合を分子内に有するノボラック樹脂、酸発生剤を含有する感光性組成物（特許文献9参照）、ノボラック樹脂、アセタール化合物（クロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール）、酸発生剤（2-アルコキシフェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン）を含有するフォトレジスト（特許文献10参照）も知られている。さらに、バンプの形成に適した20 $\mu$ m以上の超厚膜レジスト対応感光性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する重合体、ポリビニル低級アルキルエーテル、酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献11参照）、磁気ヘッドの製造に適した3 $\mu$ m以上の厚膜レジスト対応感光性樹脂組成物として、全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂と酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献12参照）も提示されている。しかしながら、例えば膜厚20～100

$\mu\text{m}$ の超厚膜に対応するためには、高アスペクト比で且つ微細な矩形状パターンを形成するための高解像性はもとより、良好なパターンの再現性、さらには、得られたパターンの耐熱性の向上、また製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）の向上も求められている状況下、さらなる改善が望まれているのが現状である。

**【0006】****【特許文献5】**

特開昭53-133429号公報（1～17頁）

**【特許文献6】**

特開昭57-37349号公報（1～6頁）

**【特許文献7】**

特開昭58-114031号公報（1～5頁）

**【特許文献8】**

特開昭62-124556号公報（1～4頁）

**【特許文献9】**

特開昭62-215947号公報（1頁、3～5頁）

**【特許文献10】**

特開平4-182650号公報（1頁、3～5頁）

**【特許文献11】**

特開2001-281863号公報（2頁、4～9頁）

**【特許文献12】**

特開2001-312060号公報（2～7頁）

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

上記のような状況に鑑み、本発明は、超厚膜プロセス対応化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において、高感度で高残膜性を有し、更に塗布性にも優れ、高解像度で且つ良好なパターンを形成することができ、得られたパターンの耐熱性にも優れた化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、例えば20 $\mu$ m厚を超えるような超厚膜プロセスにも使用される化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性ノボラック樹脂、アセタール化合物、放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）を含有する特定の感光性樹脂組成物を用いることにより、上記目的が達成できることを見だし、本発明に至ったものである。

## 【0009】

すなわち、本発明は、（A）アルカリ可溶性ノボラック樹脂、（B）アルカリ可溶性アクリル系樹脂、（C）アセタール化合物、および（D）酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物に関する。

## 【0010】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂（A）としては、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性樹脂組成物において用いられているアルカリ可溶性ノボラック樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されるものではない。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られる。

## 【0011】

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルジン、o-クロロフェノール、m-クロロフェ

ノール、p-クロロフェノール、2, 3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。これらの中でも、m-クレゾールとp-クレゾールとの2種を同時に用いるなど、2種以上のフェノール化合物を組み合わせ用いる場合、より好ましい結果が得られることが多い。

#### 【0012】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

#### 【0013】

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で5,000~100,000が好ましく、より好ましくは、ポリスチレン換算で5,000~50,000である。

#### 【0014】

一方、本発明において用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂(B)としては、(B-1)アルカリ可溶性のポリアクリル酸エステル、(B-2)アルカリ可溶性のポリメタクリル酸エステル、および(B-3)少なくとも一種のアクリル酸エステルと少なくとも一種のメタクリル酸エステルとを構成単位として含むアルカリ可溶性のポリ(アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル)を挙げることができる。これらのアクリル系樹脂は単独でまたは二種以上を併用することができる。本発明においては、アルカリ可溶性アクリル系樹脂(B)は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂(A)100重量部に対し、通常2~200重量部、好ましくは10~50重量部の量で用いられる。

#### 【0015】

これらアクリル系樹脂は、樹脂をアルカリ可溶性とするため単量体成分として有機酸単量体、ヒドロキシ基を側鎖に有するアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルを共重合成分として含むものが好ましいが、樹脂にアルカリ可溶性を付与する共重合体成分が有機酸単量体あるいはヒドロキシ基を側鎖に有するアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルに限られるものではない。

#### 【0016】

これらアルカリ可溶性のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ（アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル）を構成する単量体成分としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、有機酸単量体およびその他の共重合性単量体が挙げられる。これら重合体を構成する単量体成分の内、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、有機酸単量体の例としては、下記のもものが好ましいものとして挙げられる。

#### 【0017】

アクリル酸エステル：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロルエチルアクリレート、メチル- $\alpha$ -クロルアクリレート、フェニル- $\alpha$ -ブromoアクリレートなど

#### 【0018】

メタクリル酸エステル：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ジフェニルメチルメタクリレート、ペンタクロルフェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメ

タクリレートなど

【0019】

有機酸単量体:

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などのジカルボン酸およびこれらジカルボン酸の無水物、2-アクリロイルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレートなど

【0020】

なお、その他の共重合性単量体としては、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、スチレンおよびスチレン誘導体、例えば、4-フルオロスチレン、2,5-ジフルオロスチレン、2,4-ジフルオロスチレン、p-イソプロピルスチレン、o-クロルスチレン、4-アセチルスチレン、4-ベンゾイルスチレン、4-プロモスチレン、4-ブトキシカルボニルスチレン、4-ブトキシメチルスチレン、4-ブチルスチレン、4-エチルスチレン、4-ヘキシルスチレン、4-メトキシスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、2,4,5-トリメチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-プロポキシスチレンなど、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。これその他の共重合性単量体としては、スチレンおよびスチレン誘導体が好ましいものとして挙げられる。これらその他の共重合性単量体は、必要に応じて用いればよく、その量もアクリル系樹脂が本発明の目的を達成しうる範囲内の量で用いられる。

【0021】

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂として好ましいものは、(メタ)アクリル酸由来の構成単位および／またはヒドロキシメタアクリレート由来の構成単位とアルキルメタクリレート由来の構成単位と必要に応じ更にスチレン由来の構成単位とを含んでいる共重合体、より好ましくは(メタ)アクリル酸またはヒドロキシエチルメタアクリレート由来の構成単位とメチルメタアクリレート由来の構成単位とn-ブチルアクリレート由来の構成単位を含み、必要に応じ更にスチレン由来の構成単位を含む共重合

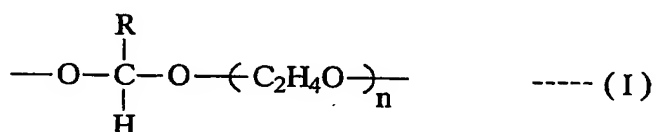
体である。また本発明のアクリル系樹脂の好ましいポリスチレン換算重量平均分子量範囲は、2,000～200,000、更に好ましくは20,000～100,000である。

### 【0022】

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるアセタール化合物（C）は、例えば先に先行技術文献として挙げた特許文献5～10に記載されるアセタール化合物を含めアセタール化合物である限り特に限定されるものではないが、下記一般式（I）で表される構成単位を分子内に有するアセタール化合物が好ましいものである。この一般式（I）で表される構成単位を分子内に有するアセタール化合物は、ポリスチレン換算重量平均分子量範囲が、100～100,000であるものが好ましく、200～5,000であるものがより好ましい。

### 【0023】

#### 【化2】



### 【0024】

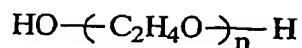
上記式（I）中、Rは炭素数1～20のアルキル基であり、好ましくは炭素数3～10の飽和アルキル基である。より好ましいアルキル基の例を具体的に挙げると、イソプロピル基、tert-ブチル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロピル基である。またnは1～10であり、好ましくは2～4である。

### 【0025】

上記一般式（I）で表されるアセタール化合物としては、例えば、アルデヒド：RCHO、ジアルコール：RCH(OH)<sub>2</sub>またはアセタール：RCH(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>（式中Rは上記定義したものを表し、R<sup>1</sup>はアルキル基を表す。）と、

### 【0026】

## 【化3】



## 【0027】

(式中 n は上記定義したものを表す。)

で表されるエチレングリコールまたはポリエチレングリコールを反応させることにより得られる、一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する重縮合生成物が代表的なものとして挙げられる。

## 【0028】

本発明においては、アセタール化合物 (C) は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A) 100 重量部に対し、通常 5～50 重量部、好ましくは 20～30 重量部の量で用いられる。

## 【0029】

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において用いられる酸発生剤 (D) である放射線の照射により酸を発生する化合物としては、放射線の照射により酸を発生する化合物であればどのようなものでも用いることができる。このような酸発生剤としては、従来化学増幅型レジストにおいて酸発生剤として用いられているものが代表的なものとして挙げられる。このような酸発生剤としては、オニウム塩では、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等 (ハロメチルトリアジン誘導体等) が、ジアゾケトン化合物では、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が、スルホン化合物では、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上混合して使用することができる。本発明においては、酸発生剤 (D) は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂 100 重量部に対し、通常 0.05～10 重量部、好ましくは 0.5～3.0 重量部の量で用いられる。

## 【0030】

本発明において用いられる酸発生剤として特に好ましいものとしては、2-〔2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンに代表されるトリアジン系あるいは5-メチルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルに代表されるシアノ系の酸発生剤である。

## 【0031】

本発明のアルカリ可溶性ノボラック樹脂、アルカリ可溶性アクリル系樹脂、アセタール化合物、酸発生剤を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0032】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、t-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類

とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友スリーエム社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロ（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）がある。

#### 【0033】

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、まず、基板など基体上に塗布され、プリベークされ、例えば厚膜のフォトレジスト層とされる。次いでマスクを介してパターン露光され、更にアルカリ現像液を用いて現像処理された後、必要に応じリンス処理、露光後ベーク（PEB）などが行われる。これにより、高解像度を有し、形状の良好な厚膜ポジレジストパターンが形成され、特に磁気ヘッドの磁極形成やバンプの形成などの際の厚膜あるいは超厚膜メッキレジストとして好適に用いられる。なお、回路基板のメッキレジスト、その他従来ポジ型感光性樹脂組成物が用いられている用途においても好適に使用が可能であることは勿論である。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は高感度で、現像後の残膜率も高く、スカムの発生もない優れた特性を有している。

#### 【0034】

上記本発明の感光性樹脂組成物塗膜を形成する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ランドコート法、スプレー法、流延塗布法、浸漬塗布法など従来感光性樹脂組成物を塗布する際に使用されている任意の方法を用いることができる。また、必要であれば、スクリーン印刷などの方法により塗膜が形成されてもよい。露光に用いられる放射線としては、例えばg線、i線などの紫外線、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー光などの遠紫外線、X線、電子線などが挙げられる。更に、現像法としては、パドル現像法、浸漬現像法、揺動浸漬現像法など従来フォトレジストの現像の際用いられている方法に依ればよい。また現像剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウムなどの無機アルカリ、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、トリエチルアミンなどの有機アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アミンな

どが挙げられる。

### 【0035】

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、フォトレジストの膜厚、露光光源、使用現像剤などにより露光条件を含め最適処理条件は異なるが、例えば、露光光源として後述の実施例で用いられている三菱オスラム社製、HBO1000W/D水銀ランプを用いて20 $\mu$ m以上の超厚膜フォトレジストを露光、処理する場合、通常、露光量は100～500mJ/cm<sup>2</sup>・sec程度であり、また現像時間は、現像剤として通常使用される有機または無機アルカリ水溶液を用い、現像をディップまたはパドル法で行なう場合、60～900秒程度である。

### 【0036】

また、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、被処理基体上に直接塗布するのではなく、剥離性のプラスチックフィルム上に先ず塗布し、バークして、一旦仮支持体であるプラスチックフィルム上にフォトレジスト膜を形成し、このフォトレジスト膜を基板などの被処理基体に接着して用いる、所謂ドライフィルムとしての利用も可能である。

### 【0037】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の例においては、重量平均分子量はスチレン換算の値をいう。

### 【0038】

#### 実施例1

重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂（m-クレゾール40%、p-クレゾール60%）100重量部、重量平均分子量が30,000のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレートの三元共重合体（モル比は20/50/30）15重量部、トリエチレングリコールと2-エチルブタン-1,1-ジオールの縮合重合により得られる重量平均分子量が1,000の重合体30重量部、および酸発生剤として2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジン0.6重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部に

溶解し、攪拌した後、 $1.2\ \mu\text{m}$ のフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を6インチシリコンウエハー上に回転塗布し、 $120^\circ\text{C}$ 、5分間ホットプレートにてベーク後、 $25\ \mu\text{m}$ 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にズース・マイクロテック社製露光機(MA-200/ML)にて、三菱オスラム社製、HBO1000W/D水銀ランプ( $405\ \text{nm}$ における照度、 $25\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )を使用してホール径とウォール幅が $5\sim 50\ \mu\text{m}$ : $5\sim 50\ \mu\text{m}$ となった種々の線幅がそろったテストパターンを10秒間( $250\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ )露光し、クラリアント(ジャパン)株式会社製、AZ 303N(KOHの4.8重量%水溶液)を蒸留水にて9倍希釈した溶液で $23^\circ\text{C}$ 、480秒間現像し、良好なレジストパターンを得た。レジスト形状の観察はホール径とウォール幅が $20\ \mu\text{m}$ と $20\ \mu\text{m}$ のパターンを確認した。

#### 【0039】

##### 実施例2

トリアジン系の酸発生剤に代えて、酸発生剤として5-メチルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルを用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

#### 【0040】

##### 実施例3

メタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体に代えて、重量平均分子量が30,000のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、スチレンの四元共重合体(モル比が20/50/15/15)を用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

#### 【0041】

##### 実施例4

メタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体に代えて、重量平均分子量が30,000のヒドロキシエチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体(モル比は20/50/30)を用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果

を得た。

【0042】

実施例 5

ヒドロキシエチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレートの三元共重合体として重量平均分子量が80,000の前記三元共重合体（モル比は同じ）を15重量部用いること以外は実施例4と同様に行い、表1の結果を得た。

【0043】

比較例 1

重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂（実施例1と同じもの）100重量部と、2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-（2）-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物10重量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部に溶解し、調整した感光性樹脂組成物を用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0044】

比較例 2

露光を10秒行うことに代えて40秒とすること以外は比較例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0045】

比較例 3

現像液として、AZ 303Nを蒸留水で9倍希釈した溶液を用いる代わりに、蒸留水にて5倍希釈した溶液を用いること以外は比較例2と同様に行い、表1の結果を得た。

【0046】

【表 1】

	残膜率 (%)	膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	備 考
実施例 1	>98	25	良好	矩形
実施例 2	>98	25	良好	矩形
実施例 3	>98	25	良好	矩形
実施例 4	>98	25	良好	矩形
実施例 5	>98	25	良好	矩形
比較例 1	>98	25	解像せず	
比較例 2	>98	25	解像せず	
比較例 3	>95	25	不良	すり鉢型

## 【0047】

## 実施例 6

120℃、5分間ホットプレートにてベーク後、25 $\mu\text{m}$ 厚のレジスト膜を得る代わりに、130℃、5分間ホットプレートにてベーク後、100 $\mu\text{m}$ 厚のレジスト膜を得ること以外は実施例 1 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

## 【0048】

## 実施例 7

酸発生剤として 2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンに代えて、5-メチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルを用いること以外は実施例 6 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

## 【0049】

## 比較例 4

重量平均分子量が 7,000 のノボラック樹脂 (実施例 6 と同じもの) 100 重量部と、2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの 1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物 10 重量部とをプロ

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部に溶解し、調整した感光性樹脂組成物を用いること以外は実施例6と同様に行い、表2の結果を得た。

## 【0050】

【表2】

	残膜率 (%)	膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	備 考
実施例6	>98	100	良好	矩形 (やや樽型)
実施例7	>98	100	良好	矩形 (やや樽型)
比較例4	>95	100	解像せず	

## 【0051】

本発明の上記各実施例で得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。そして上記各表から、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、いずれも残膜率および感度の両者とも優れていることが分かる。また酸発生剤 (PAG) を用いた場合には、従来から使用されてきた感光剤 [2, 3, 4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物] を用いた場合より更に高感度、高解像の感光性樹脂組成物が得られることも表1から分かる。これは従来の感光剤が露光波長の光を吸収するため、厚膜の場合に基板近辺の感光性を失っているのに対し、PAGによる化学増幅のシステムは光を吸収する酸発生剤が少量ですむために厚膜のリソグラフィーにおいてもパターン形成が可能であり、且つ形状も良好となることによるものと考えられる。また、表2から100 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚での露光、現像においては、PAGを用いた組成でのパターンニングは非常に困難であることが分かる。これはPAGが露光波長の光を吸収するため、基板近辺では露光された光のエネルギーが失活し感光剤が反応せずアルカリ溶解性にならないためと考えられる。この現象は膜厚40 $\mu\text{m}$ を超えたあたりから確認される。

## 【0052】

## 耐熱性の評価

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物により得られたレジストパターンの耐熱性について更に評価を行った。

## 実施例 8

実施例 1 で得られたレジストパターンを 90℃で 1 分間ホットプレートで加熱処理し、加熱処理の前後でレジストパターンの形状を比較したが、特に変化は見られず、矩形のパターンであった。

## 【0053】

## 比較例 5

重量平均分子量が 30,000 のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体を用いないこと以外は実施例 1 と同様の感光性樹脂組成物を調整し、実施例 1 同様にしてレジストパターンを得た。残膜率は 98%以上で、パターン形状は矩形で良好であった。ここで得られたレジストパターンを実施例 8 と同様に加熱処理を行ったところ、パターンの垂れが観察された。

## 【0054】

上記実施例 8 及び比較例 5 の結果から、本発明の感光性樹脂組成物は、耐熱性に優れていることも分かる。

## 【0055】

## 【発明の効果】

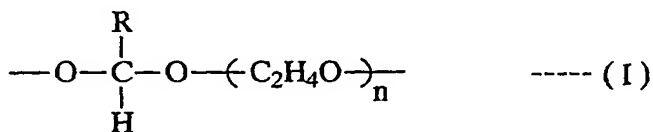
以上述べたように、本発明により、20  $\mu$ m 以上の膜厚での高解像性および高感度化を両立させることが実用上可能であり、更に塗布性およびレジストパターンの線幅均一性、耐熱性に優れ、且つ良好なパターンを形成することができる化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 磁気ヘッドの磁極やバンプの形成など厚膜レジストパターンの形成が要求されるポジ型感光性樹脂組成物において、高感度、高残膜性、良好な塗布性、高解像度、良好なパターン形状を有し、耐熱性に優れたパターンが得られる厚膜対応化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) アルカリ可溶性アクリル系樹脂、(C) アセタール化合物および(D) 酸発生剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物。アセタール化合物としては、下記一般式(I)で表される構成単位(式中、Rは炭素数1～20の飽和アルキル基を表し、nは1～10の整数を表す。)を繰り返し単位として有する重縮合物が好ましい。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-308089
受付番号	50201594868
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年10月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月23日
-------	-------------

特願 2002-308089

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[397040605]

1. 変更年月日 1997年 7月11日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 兵庫県神戸市中央区港島中町六丁目1番地 神戸商工会議所ビル  
氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社
2. 変更年月日 1998年 5月 7日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート  
センターオフィス9階  
氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**